

DERWENT-ACC-NO: 1998-255520

DERWENT-WEEK: 199823

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Preparing flame retardant,
water-foamed, imide-modified
foam using water as foaming agent -
comprises reacting
organic polyisocyanate and water in
presence of
compatibiliser for both components
with compound having
at least two acid anhydride groups

PATENT-ASSIGNEE: NISSHINBO IND INC[NISN]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0255298 (September 6, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 10081727 A		March 31, 1998	
009	C08G 018/34		N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 10081727A		N/A	
1996JP-0255298	September 6, 1996		

INT-CL (IPC): C08G018/34, C08J009/02 , C08L075:04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10081727A

BASIC-ABSTRACT:

A process for preparing a flame retardant, water-foamed, imide-modified foam comprises reacting an organic polyisocyanate and water in the presence of a compatibiliser for both components, with a cpd. having in the mol. at least two acid anhydride gps. (I) or a cpd. having in the mol. at

least one acid
anhydride gp. and at least one active hydrogen-contg.
functional gp. (II) in an
equiv. ratio of isocyanate gp./acid anhydride gp. of 1/0.1
to 1/1.

USE - A foam thus obtained is suitable for thermally
insulating sandwich panels
used as building materials and heat-retaining materials.

ADVANTAGE - The process uses water as a foaming agent in
place of freon, and a
foam obtained can pass JIS-1321 flame retardancy 2nd class
(a) standard and has
no amine odour when using no amine catalyst.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION FLAME RETARD WATER FOAM IMIDE
MODIFIED FOAM WATER FOAM
AGENT COMPRISE REACT ORGANIC POLY ISOCYANATE
WATER PRESENCE
COMPATIBILISER COMPONENT COMPOUND TWO ACID
ANHYDRIDE GROUP

DERWENT-CLASS: A25

CPI-CODES: A05-G01E; A05-J01B; A08-B; A11-B06A; A12-R06;
A12-S04A1; A12-S04B;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1843*R D01 F73 G1887*R G1854 G1843 D11 D10 D19
D18 D32 D50
D76 D93 ; R01363 G1423 G1398 G4024 D01 D24 D22 D32 D42
D50 D60 D65
D77 D89 F36 F35 F39 E30 E31 ; R00556 G1423 G1398 G4024
D01 D07 D25
D22 D33 D46 D50 D65 D78 D90 F39 E30 E32 ; G1398*R G4024
D01 D65
F39 G0997*R F26 F27 F28 F29 ; G0997*R D01 F26 ; R00113
G1070 G0997
D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26 ; P1592*R F77 D01 ; P1081*R
F72 D01
; H0033 H0011 ; H0260 ; H0282 ; H0293 ; P0077 ; P0931*R
P1592 P0839
H0260 H0011 H0044 F41 F77 D01 D63 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2335

; L9999 L2824 ; L9999 L2084
Polymer Index [1.2]
018 ; ND03 ; ND04 ; ND01 ; Q9999 Q9143 ; Q9999 Q6826*R
; N9999 N6086
; N9999 N5743 ; B9999 B3418*R B3372 ; B9999 B4239 ;
B9999 B4079
B3930 B3838 B3747 ; B9999 B4842 B4831 B4740
Polymer Index [1.3]
018 ; R01740 G2335 D00 F20 H* O* 6A ; A999 A271 A260
Polymer Index [1.4]
018 ; R00424 G3327 D01 D11 D10 D50 D63 D86 F53 ; A999
A248*R ; B9999
B3407 B3383 B3372

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-079623

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-81727

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/34	NDR		C 0 8 G 18/34	NDR
C 0 8 J 9/02	C F F		C 0 8 J 9/02	C F F
// C 0 8 L 75:04				

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-255298	(71) 出願人	000004374 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月6日	(72) 発明者	天野 聡 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	中田 勝彦 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性の水発泡イミド変性フォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 建材や保温材に使用される断熱材用サンドウイッチパネルに適したフロンを全く使用しない難燃性フォームの製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明は、有機ポリイソシアネート及び発泡剤かつイミド化触媒としての水を、これら両成分の相溶化剤の存在下に、1分子中に少なくとも2個の酸無水物基を含有するか、または1分子中に少なくとも1個の酸無水物基と少なくとも1個の活性水素含有官能基を含有する化合物と、イソシアネート基/酸無水物基の当量比が1/0.1~1/1の範囲内となる割合で反応させることを特徴とする難燃性の水発泡イミド変性フォームの製造方法に関する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリイソシアネート及び水を、これら両成分の相溶化剤の存在下に、1分子中に少なくとも2個の酸無水物基を含有するか、または1分子中に少なくとも1個の酸無水物基と少なくとも1個の活性水素含有官能基を含有する化合物と、イソシアネート基/酸無水物基の当量比が $1/0.1 \sim 1/1$ の範囲内となる割合で反応させることを特徴とする難燃性の水発泡イミド変性フォームの製造方法。

【請求項2】 水1当量を9としたときの水/酸無水物基の当量比が $0.5 \sim 3$ の範囲内となる割合で水を使用する請求項1記載の方法。

【請求項3】 相溶化剤が親水性のポリオールまたは親水性の液状難燃剤である請求項1または2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は建材や保温材に使用される断熱材用サンドウィッチパネルに適した、フロンを全く使用しない難燃性の水発泡イミド変性フォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、建材・保温材に使用されている断熱材用サンドウィッチパネルの製造には、発泡剤として、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタンなどの特定フロンを使用した硬質ウレタンフォームやスレートフォームが使用されてきたが、これらのフォームに対する火災時の燃焼性・発煙が問題視されるようになり、さらに高い難燃性が要求されるようになった。この問題を解決する方法として様々な提案がなされている。例えば、カルボジイミド結合・イミド結合などの耐熱性の結合をフォーム骨格に導入する方法、フォームにメラミンまたはメラミン重縮合物などの難燃剤を導入する方法（特開昭53-106799号公報、特開昭57-18721号公報）、膨張黒鉛を添加する方法（特開平2-153967号公報、特開平2-206649号公報）、三酸化アンチモンとハロゲン系難燃剤を添加するか、金属水酸化物を添加する方法（特開昭61-268736号公報）、赤リン粉末を添加する方法（特開昭57-36114号公報）、磷酸重縮合物を添加する方法などを挙げることができる。これらの方法により上記問題点はほぼ解決の目処が立ち、一部実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、最近、オゾン層破壊問題の観点から特定フロンの使用が規制され、近く全廃されることが決まった。これを受けて現在、発泡剤として特定フロンを使用しないフォームの製造方法の検討が活発に行われており、例えば、上記難燃性を付与する方法と組み合わせて代替フロンを使用する方法、水と代替フロンを併用する方法、炭化水素を使用する方

2

法、水のみを使用する方法などが挙げられる。しかし、代替フロン（ハイドロクロロフルオロカーボン）を使用する方法は、代替フロンのオゾン破壊係数が0ではないため、いずれ全廃される方向にあり本質的な解決策にはならない。ハロゲンを含まずオゾン破壊係数が0の代替フロン（ハイドロフルオロカーボン）もあるが、この物質は地球の温暖化問題に繋がり、その使用は好ましくない。また、炭化水素を発泡剤として使用する方法は、使用する炭化水素が低沸点で可燃性であるため、火災の危険性から建材への使用は難しい。このため、水発泡が今後の発泡方法の基準となると思われるが、水発泡によるフォームは、難燃性が低く、難燃フォームとしては実用レベルに至っていない。しかも、難燃剤の添加には、原液中の添加量の増大に伴うフォームの力学的物性の低下、原液中の無機成分の沈降、コスト上昇などの問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、実用に堪える力学物性を持ち、フロン類による発泡を必要としない難燃性フォームを製造するため、鋭意研究を行った結果、今回、有機ポリイソシアネート及び水を、水・イソシアネート相溶化剤とともに、1分子中に少なくとも2個の酸無水物基を含有するか、または1分子中に少なくとも1個のカルボン酸無水物基と少なくとも1個の活性水素含有官能基を含有する化合物と反応させることにより、柔軟で実用的に十分な力学物性をもつ難燃性に優れたポリイミドフォームを製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】かくして、本発明は、有機ポリイソシアネート及び水を、これら両成分の相溶化剤の存在下に、1分子中に少なくとも2個の酸無水物基を含有するか、または1分子中に少なくとも1個の酸無水物基と少なくとも1個の活性水素含有官能基を含有する化合物と、イソシアネート基/酸無水物基の当量比が $1/0.1 \sim 1/1$ の範囲内となる割合で反応させることを特徴とする難燃性の水発泡イミド変性フォームの製造方法を提供するものである。

【0006】以下、本発明の方法についてさらに詳細に説明する。

【0007】本発明において出発原料として使用される有機ポリイソシアネートは、脂肪族系、脂環式系、芳香族系、芳香脂肪族系またはそれらの変性物のいずれのタイプのものであってもよく、また、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（ビュアMDI）のように常温で固体のものであっても、加熱して溶融させるか、他の液状イソシアネートに溶解又は分散させることによって使用することができる。具体的には、例えば、脂肪族系イソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、リジンイソシアネートメチルエステル、2,2,6-トリメチルヘキサメチレンジイソシア

3

ネートダイマー酸ジイソシアネートが挙げられ、脂環式系イソシアネートとしては、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)(水添MDI)、メチルシクロヘキサンジイソシアネート(水添TDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキシルジイソシアネートが挙げられる。

【0008】芳香族系イソシアネートとしては、例えば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(粗MDI、 $n=0.1\sim 1$)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、1,3-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(ピュアMDI)、4-メトキシ-1,3-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、4-クロロ-1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニルジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、4-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)が挙げられ、さらに、芳香脂肪族系イソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート(XDI)、トリメチルキシリレンジイソシアネート(TMXXDI)などが挙げられるが、中でも、ピュアMDI、粗MDI、TDI等の芳香族ポリイソシアネートは、耐熱性に優れたフォームを与え、かつ粘度が低く、作業性が良好であるので好適である。

【0009】本発明において発泡剤として使用される水は、上記ポリイソシアネートと反応して炭酸ガスを発生すると同時に尿素結合を形成すると共に、この尿素結合と酸無水物基との間のイミド化反応の触媒としても作用する。水の使用量は、製造されるフォームに望まれる発泡の程度(フォーム密度)や使用する有機ポリイソシアネート及び/又は酸無水物基を含有する化合物の種類等に応じて広い範囲にわたり変えることができるが、一般には、水1当量を9としたときの水/酸無水物基の当量比が0.5~3、特に0.7~2の範囲内となる割合で使用するのが好ましい。該当量比が0.5未満の場合、製造されるフォーム中に未反応イソシアネートが多くなり、フォームの難燃性に悪影響を及ぼす可能性があり、反対に該当量比が3を越えると、製造されるフォームは脆くなり、難燃性が低下する傾向がみられる。

【0010】本発明の特徴とするところは、フォームに難燃性を付与するために、1分子中に少なくとも2個の酸無水物基を含有するか、または1分子中に少なくとも1個の酸無水物基と少なくとも1個の活性水素含有官能基を含有する化合物を使用し、フォームにイミド結合を形成導入する点にある。ここで、「酸無水物基」としては、2個のカルボキシル基をもつ化合物の同一分子内の2個のカルボキシル基から脱水反応を行って得られる環状構造の官能基が挙げられ、例えば、無水フタル酸、無

4

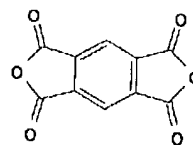
水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などに含まれる。また、「活性水素含有官能基」は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などに付加した水素原子を持ち、この水素原子の脱離を伴ってイソシアネート基と反応する基であり、例えば、水酸基、カルボキシル基、1級もしくは2級アミノ基、チオール基等が挙げられる。

【0011】上記の如き目的で使用される1分子中に少なくとも2個、通常、2もしくは3個の酸無水物基を含有する化合物としては、ポリイミド樹脂の製造に際して使用されるポリカルボン酸の無水物、殊に芳香族又は脂環式ポリカルボン酸の無水物が好適であり、具体的には例えば次のものが挙げられる。

【0012】ピロメリット酸無水物

【0013】

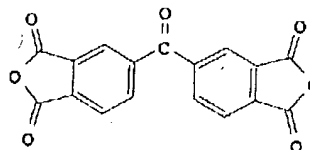
【化1】



【0014】3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

【0015】

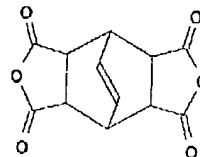
【化2】



【0016】ビスクロ(2,2,2)オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボキシリク-2,3,5,6-2無水物

【0017】

【化3】



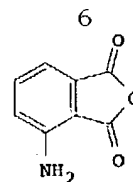
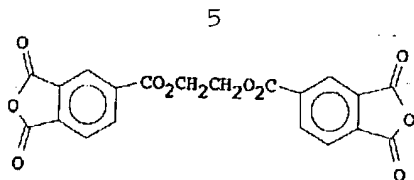
【0018】エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート

【0019】

【化4】

(4)

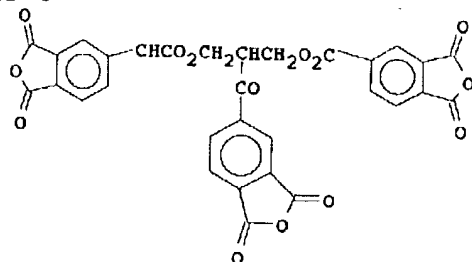
特開平10-81727



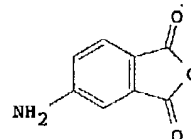
【0020】グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート

【0021】

【化5】



10



【0030】4-アミノフタル酸無水物

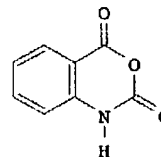
【0031】

【化9】

【0032】ISATOIC ANHYDRIDE

【0033】

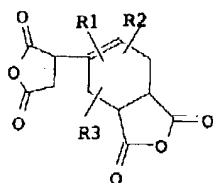
【化10】



【0022】トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸-
無水マレイン酸付加物

【0023】

【化6】

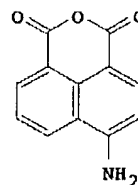


20

【0034】4-アミノ-1,8ナフタン酸無水物

【0035】

【化11】



【0024】式中、R¹、R²及びR³は各々水素原子又は炭素数3以下のアルキル基を表わす。

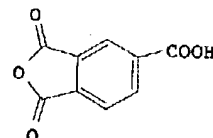
30

【0025】また、1分子中に少なくとも1個、通常1個の酸無水物基と少なくとも1個、好ましくは1個の活性水素含有官能基を含有する化合物としては、例えば、以下に述べるものを挙げることができる。

【0026】トリメリット酸無水物

【0027】

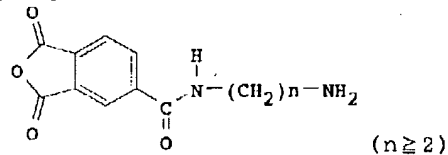
【化7】



【0036】トリメリット酸とジアミンのアミド化合物

【0037】

【化12】



40

【0028】3-アミノフタル酸無水物

【0029】

【化8】

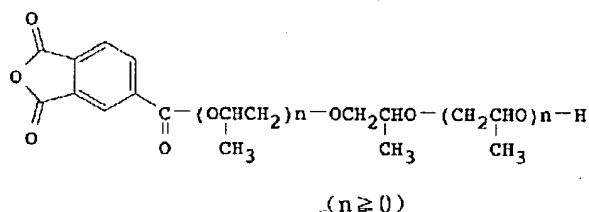
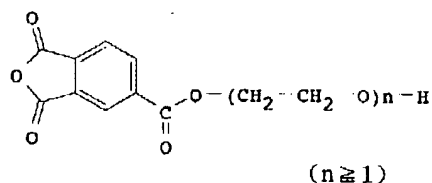
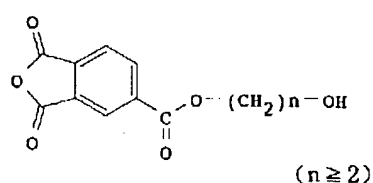
【0038】トリメリット酸とジオールのエステル化合物

【0039】

【化13】

7

8



【0040】上記化合物のうち、トリメリット酸は比較的ポリイソシアネート、ポリオール、液状難燃剤に溶解しやすく扱いやすく好適である。

【0041】以上に述べた如き酸無水物基含有化合物は、イソシアネート基/酸無水物基の当量比が1/0.1~1/1、好ましくは1/0.3~1/1の範囲内となる割合で使用される。酸無水物基の使用量がイソシアネート基に対し当量比で0.1未満では、得られるフォームの難燃性が十分に発現されず、逆に、イソシアネート基に対する当量比が1を超えると、ポリイソシアネートに効率よく反応させることが困難となり、フォームの力学物性が低下する。

【0042】本発明においては、前述したポリイソシアネートと水との反応を円滑に進行させ且つ場合により固体の酸無水物基含有化合物を溶解する等の目的で、相溶化剤を使用する。かかる目的で使用される相溶化剤としては、親水性ポリオール及び親水性液状難燃剤が好適である。

【0043】親水性ポリオールとしては、ウレタンフォームの製造に際してポリオール成分として通常用いられるものを使用することができ、例えば、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、シェクロース、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。また、ポリオール自体に難燃性を持たせたメラミン変性ポリオール、リン酸エステル変性ポリオールなどを使用することができる。フォームの力学物性を調整するために、場合により、これらの親水性ポリオールに加え、長鎖のポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール、マンニヒポリオール、ベンジリックエーテルポリオールなどの親油性ポリオールを併用することも可能である。これらのポリオールの使用量は、原液中のOH末端とN*50

*CO末端の相対比が80%以下、特に60%以下であり、かつ、全組成の総量に対し40%未満、特に25%以下の重量となるようにすることが望ましい。

【0044】また、親水性液状難燃剤としては、ウレタンフォームや、プラスチック成形品の難燃化のために配合されているものが同様に使用可能であり、例えば、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート等のリン酸エステル；ジエチルホスファイト等の亜リン酸エステル；メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、プロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート等の酸性リン酸エステルなどが挙げられる。これらの親水性難燃剤とともに、必要に応じて水に対し難溶性の難燃剤も併用することができ、さらに、原料の混合方法上に特に問題がなければ、固形難燃剤を併用することも可能である。併用できる水に対し難溶性の難燃剤としては、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどの非含ハロゲンリン系難燃剤；トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブプロモプロピル)ホスフェート、トリス(ブromoクロロプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジブプロモプロピル)ホスフェート、ビス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ビス(クロロプロピル)モノオクチルホスフェートなどの含ハロゲンリン系難燃剤；その他、塩化パラフィン、リン酸エステルベースのポリオール等を挙げることができる。中でも環境問題の点から非含ハロゲンリン系難燃剤が好ましい。また、併用できる固形難燃剤としては、例えば、メラミン、ポリリン酸アンモニウム、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、赤リン、メタホウ酸バリウム等が

挙げられる。

【0045】以上に述べた相溶化剤の使用量は、原料組成の全量に対して一般に1~30%、特に5~25%の範囲内が好ましい。相溶化剤の使用量が1%未満の場合、水と有機ポリイソシアネートの混和性が悪くなり反応が進行しにくくなり、また、相溶化剤の使用量が30%を越える場合、相溶化剤自体の難燃性が大きくなり、製造されるフォームの難燃性が低くなる。

【0046】さらに、本発明に従うフォームの製造に際しては、発泡時のセル形状を調整するために、場合により、例えば、オルガノシラン系発泡剤等の整泡剤を使用することができる。

【0047】本発明によれば、例えば、先ず以上に述べた酸無水物基含有化合物を、有機ポリイソシアネート及び/又は相溶化剤と混合し、溶解又は分散させる。その際、酸無水物基とイソシアネート基が実質的に反応しないような条件下に混合することが望ましい。具体的には、例えばトリメリット酸無水物を有機ポリイソシアネートに溶解させる場合には、混合は120℃以下、特に105℃以下の温度で2時間以内に完了することが望ましい。また、酸無水物基含有化合物と相溶化剤との混合は常温で行なうこともできるが、適宜、約70~約130℃の温度に加熱することにより溶解又は分散を促進することが望ましい。

【0048】このようにして準備された有機ポリイソシアネート、酸無水物基含有化合物及び相溶化剤は、次いで水及びその他の添加剤と混合し、予め所定温度、例えば約60~約80℃の温度に加熱された金型に注入し、金型温度を所定時間、例えば約20~約120分間維持することにより、目的とする水発泡イミド変性フォームを製造することができる。

【0049】これにより、一般にフォーム密度が25~60kg/m³、好ましくは30~45kg/m³の範囲内にあり、且つJIS-1321に記載の難燃2級a規格の穿孔試験の排気温度、発煙係数、残炎時間の規格に合格する高い難燃性をもつフォームを得ることができる。

【0050】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

【0051】実施例1~3

微粉砕したトリメリット酸無水物7gを、常温にて有機ポリイソシアナート（三井東圧製クルードMDI、コスモネートM-200：NCO%=31.4%）（以下M-200）60g中に加え、禁水条件下において攪拌を行いつつ2℃/minの割合で昇温を行い、105℃まで昇温し、1時間温度一定のまま攪拌を続ける。この後混合液を冷却し、40℃で粘度2200cpの変性ポリイソシアナート液を得た。

【0052】次に、整泡剤（東レダウ・コーニング製シ

リコーン、BY-10540）0.4g、トリエチレンホスフェート15.0g、グリセリン6.0g及びポリエステルポリオール（東邦理科工業製、ファントールPL-111：OH価148.8KOHmg）14.0gの混合溶液にトリメリット酸無水物粉末13.0gを加え、70℃まで昇温し溶解した。次に、水を1.8部又は2.0部又は2.5部加え、40℃の温度条件下に30分静置し混合液Rとした。

【0053】次に、変性ポリイソシアナート液57部と上記混合液R43部を混合し充分に攪拌した後、あらかじめ70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後30分で、フォーム密度39.0~41.4kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0054】実施例4

実施例2において、混合液Rの調製に使用するトリメリット酸無水物粉末を10.0gとする以外実施例2におけると同様にして混合液Rを調製した実施例2と同様にして調製した変性ポリイソシアナート液59部と上記混合液R41部を混合し充分に攪拌した後、あらかじめ70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後30分で、フォーム密度39.0kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0055】実施例5

粉砕したトリメリット酸無水物7gを、常温にて有機ポリイソシアナート（住友バイエルウレタン製クルードMDI、デスモジュール44v20：NCO%=31.0%）（以下44v20）60g中に加え、禁水条件下において攪拌を行いつつ2℃/minの割合で昇温を行い、105℃まで昇温し、1時間温度一定のまま攪拌を続けた。この後混合液を冷却し、40℃で粘度2150cpの変性ポリイソシアナート液Cを得た。次に、変性ポリイソシアナート液57部と、前記実施例で調製した混合液R43部を混合し充分に攪拌した後、あらかじめ70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後30分で、フォーム密度37.4kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0056】実施例6及び7

微粉砕したトリメリット酸無水物10gを、常温にて有機ポリイソシアナート（三井東圧製クルードMDI、コスモネートM-200：NCO%=31.4%）60g中に加え、禁水条件下において攪拌を行いつつ、2℃/

11

minの割合で、95℃まで昇温し、1.5時間温度一定のまま撹拌を続けた。この後混合液を冷却し、40℃で粘度20000cpの変性ポリイソシアナートを得た。

【0057】次に、この変性ポリイソシアナート60部と、前記実施例4及び5で調製した混合液R40部を混合し十分に撹拌した後、あらかじめ60℃に熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後30分で、フォーム密度40.3~41.8kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0058】実施例8

室温下で微粉碎した3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物25.72gを50℃に加熱した有機ポリイソシアナート(M-200)53.30g中に加え、次に室温下で整泡剤(BY-10540)1.03g、トリエチレンホスフェート9.64g、グリセリン2.67g、ポリエステルポリオール(ファントールPL-111)6.21g及び水1.43部をあらかじめ混合したR液を加え、十分に撹拌した後、あらかじめ70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後120分で、フォーム密度39.9kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0059】実施例9

室温下で微粉碎したピロメリット酸無水物19.23gを50℃に加熱した有機ポリイソシアナート(M-200)58.91g中に加え、次に室温下で整泡剤(BY-10540)0.77g、トリエチレンホスフェート9.69g、グリセリン2.89g、ポリエステルポリオール(ファントールPL-111)6.92g及び水1.58部をあらかじめ混合したR液を加え、十分に撹拌した後、あらかじめ70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後120分で、フォーム密度38.6kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0060】実施例10

室温下で微粉碎した3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物25.72gを50℃に加熱した有機ポリイソシアナート(M-200)53.30g中に加え、次に室温下で整泡剤(BY-10540)1.03g、トリエチレンホスフェート9.64g、グリセリン2.67g、ポリエステルポリオール(ファントールPL-111)6.21g及び水1.43部をあらかじめ混合したR液を加え、十分に撹拌した後、あらか

12

め70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後30分で、フォーム密度33.2kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0061】実施例11

室温下で微粉碎したピロメリット酸無水物19.23gを50℃に加熱した有機ポリイソシアナート(M-200)58.91g中に加え、次に室温下で整泡剤(BY-10540)0.77g、トリエチレンホスフェート9.69g、グリセリン2.89g、ポリエステルポリオール(ファントールPL-111)6.92g及び水1.58部をあらかじめ混合したR液を加え、十分に撹拌した後、あらかじめ70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後30分で、フォーム密度36.9kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験の内、残炎時間を除き、基準値を通過する高い難燃性を示した。

【0062】実施例12

室温下で微粉碎したエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート(新日本理化学、リカシッドTMEG)を130℃に加熱したポリエステルポリオール(ファントールPL-111)とトリエチレンホスフェートの混合液に溶解し、これを70℃に加熱した有機ポリイソシアナート(M-200)と整泡剤(BY-10540)及び水の混合エマルジョンに加え速やかに撹拌し、あらかじめ70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後30分で、フォーム密度33.8kg/m³の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験に合格する高い難燃性を示した。

【0063】実施例13及び14

微粉碎したエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート(新日本理化学、リカシッドTMEG)またはグリセロールトリスアンヒドロトリメリテート(新日本理化学、リカシッドTMTA-C)、ポリエステルポリオール(ファントールPL-111)、トリエチレンホスフェート、整泡剤(BY-10540)及び水と混合したペースト状液を、有機ポリイソシアナート(M-200)に加え速やかに撹拌し、あらかじめ80℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後120分で、硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたそれぞれのパネルはJIS-1321に示す難燃2級a規格の穿孔試験にほぼ合格する高い難燃性を示した。

【0064】比較例1

整泡剤 (BY-10540) 0.4 g、トリエチレンホスフェート 15.0 g、グリセリン 6.0 g 及びポリエステルポリオール (東邦理科学工業製、ファントール PL-111: OH価 148.8 KOHmg) 14.0 g に水 2.0 g を加え、40℃の温度条件下に 30 分静置し混合液 R とした。

【0065】次に、実施例 1 の変性ポリイソシアナート液 64 部と上記混合液 R 36 部を混合し充分に攪拌した後、あらかじめ 70℃に加熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後 30 分で、フォーム密度 41.0 kg/m³ の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルは JIS-1321 に示す難燃 2 級 a 規格の穿孔試験に合格しなかった。

【0066】比較例 2～5

有機ポリイソシアナート (三井東圧製クルード MDI、コスモネート M-200: NCO%=31.4%) 60 *

* 部に対し、アミン系触媒 (三共エプロダクツ社製 BL-19 または DABCO 33LV あるいは COSAN-CHEMICAL 社製 DP-30) 及び上記比較例 1 で調製した混合液 D 40 部を混合し充分に攪拌した後、あらかじめ 70℃に熱した面材付き金型に注入し、オープン内に放置した。放置後 30 分で、フォーム密度 40.3～41.8 kg/m³ の硬質ウレタンフォームを基材とするサンドウィッチパネルを得た。得られたパネルは難燃時の排気温度、発煙係数が大きく、JIS-1321 に示す難燃 2 級 a 規格の穿孔試験に合格しなかった。

【0067】以下、実施例及び比較例における原料組成、金型温度条件、得られたフォームの密度及び JIS-1321 による燃焼試験結果 (排気温度、発煙係数、残炎時間) をまとめて表に示す。

【0068】

【表 1】

実 施 例	1	2	3	4	5	6	7
M-200+トリメリット酸無水物混合液(A)	57.17	57.07	56.83	58.57	—	—	—
44V20+トリメリット酸無水物混合液(B)	—	—	—	—	56.83	—	—
M-200+トリメリット酸無水物混合液(C)	—	—	—	—	—	59.63	59.52
水	1.54	1.70	2.12	1.75	2.12	1.70	1.83
ポリエステルポリオール (PL111)	11.95	11.93	11.87	12.24	11.87	11.93	11.90
グリセリン	5.12	5.11	5.09	5.24	5.09	5.11	5.10
整泡剤 (BY10540)	0.34	0.34	0.34	0.35	0.34	0.34	0.34
トリメリット酸無水物	11.09	11.07	11.03	8.74	11.03	8.52	8.50
トリエチルホスフェート	12.80	12.78	12.72	13.11	12.72	12.78	12.76
金型温度条件	70℃30min						
フォーム密度 (kg/m ³)	41.43	40.44	39.41	39.00	37.45	40.34	41.83
排気温度 (℃・min)	116.1	141.9	108.9	145.0	45.3	98.0	43.0
発煙係数	54.9	54.6	44.9	56.0	38.1	74.0	57.0
残炎時間 (sec)	89	85	83	89	20	25	88

【0069】

※ ※【表 2】

15

16

実施例	8	9	10	11	12	13	14
M-200	53.30	58.91	53.30	58.91	44.42	31.08	31.08
水	1.43	1.58	1.43	1.58	1.33	1.40	1.40
ポリエステルポリオール (PL111)	6.21	6.92	6.21	6.92	22.21	31.08	31.08
グリセリン	2.67	2.87	2.67	2.89	—	—	—
整泡剤 (BY10540)	1.03	0.77	1.03	0.77	0.40	0.40	0.40
BPTAA*	25.72	—	25.72	—	—	—	—
ピロメリット酸無水物	—	19.23	—	19.23	—	—	—
リカシッドTMEG	—	—	—	—	26.65	31.08	—
リカシッドTMTC-A-C	—	—	—	—	—	—	31.08
トリエチルホスフェート	9.64	9.69	9.64	9.69	5.00	4.97	4.97c
金型温度条件	70℃120min		70℃30min			80℃120min	
フォーム密度 (kg/m ³)	39.9	38.6	33.2	36.9	33.8	36.9	38.7
排気温度 (℃・min)	0.0	11.1	0.0	34.2	0.0	91.0	78.9
発煙係数	32.7	49.8	30.8	44.4	24.0	53.3	47.6
残炎時間 (sec)	63	88	84	116	50	109	88

*BPTAA: 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物

【0070】

* * 【表3】

比較例	1	2	3	4	5
M-200+トリメリット酸無水物 (A)	63.87	—	—	—	—
M-200	—	61.16	61.29	60.98	60.85
水	2.38	2.04	2.04	2.03	2.54
ポリエステルポリオール (PL111)	13.35	14.27	14.30	14.23	14.20
グリセリン	5.72	6.12	6.13	6.10	6.09
整泡剤 (BY10540)	0.38	0.41	0.41	0.41	0.41
トリメリット酸無水物	—	—	—	—	—
トリエチルホスフェート	14.30	15.29	15.32	15.24	15.21
アミン系触媒 (BL-19)	—	0.20	—	—	0.20
アミン系触媒 (DABCO33LV)	—	0.51	0.51	—	0.51
アミン系触媒 (DP-30)	—	—	—	1.02	—
フォーム密度 (kg/m ³)	42.4	36.4	32.0	33.3	32.0
排気温度 (℃・min)	241.9	349.2	239.9	183.5	193.6
発煙係数	148.2	231.0	173.8	187.5	164.9
残炎時間 (sec)	206	96	111	102	90

【0071】

【発明の効果】本発明により、JIS1321aに示す難燃2級規格に合格しうる難燃性サンドウィッチパネルの構造材として有用な難燃性硬質水発泡イミド変性フォームを得ることができる。この難燃性フォームは、ノ※

※ンフロン発泡で高い難燃性を示し、無機難燃剤を含まず容易に発泡することができ、実用十分な力学物性を有する。さらにこの難燃性フォームは、アミン触媒無しで発泡が可能であり、アミン臭気を特に嫌う環境下での使用に好適である。